

Our Ref.:
KON- 1829

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
A. Nakajima :
Serial No.: : 600 Third Avenue
New York, NY 10016
Filed: Concurrently herewith :
For: UV RAY CURABLE INK AND IMAGE FORMATION :
METHOD :
- - - - -x

Sep. 26, 2003

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

Donald C. Lucas

MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
600 Third Avenue
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP2002-297347 filed October 10, 2002.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 0 日
Date of Application:

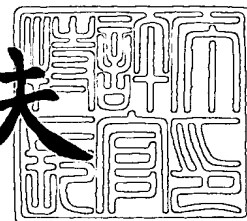
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 7 3 4 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 9 7 3 4 7]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 5 7 1 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2502150

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 仲島 厚志

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紫外線硬化型インク及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも顔料と重合性化合物と光重合開始剤とを含む紫外線硬化型インクにおいて、 25°C の Shear Rate 、 10 (1/s) と 1000 (1/s) とにおける粘度変動幅が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下で、 25°C における表面張力が $26\sim 38\text{ mN/m}$ であることを特徴とする紫外線硬化型インク。

【請求項2】 インクとインク中に含まれる重合性化合物との 25°C の Shear Rate 、 10 (1/s) における粘度差が $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の紫外線硬化型インク。

【請求項3】 重合性化合物がカチオン重合性のモノマーであることを特徴とする請求項1または2に記載の紫外線硬化型インク。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の紫外線硬化型インクを用い、オンディマンド型インクジェットノズルからインク液滴を射出し、次いで紫外線を照射する画像形成方法であって、該インク液滴が2種類以上の液滴サイズを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 最小のインク液滴サイズが 10 pl 未満であることを特徴とする請求項4に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は紫外線硬化型のインクジェットインク及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

紫外線により硬化可能なインクをインクジェット方式にて形成し、紫外線を照射する記録方法が近年開発されており、実用化が進んでいる。用いるインクとしては、国際公開第 $99/29787$ 号パンフレット、同 $99/29788$ 号パンフレット、同 $97/31071$ 号パンフレット、特開平 $5-214280$ 号公報

、特開 2002-188025 号公報などが知られている。

【0003】

その特性としては、30℃でのインク粘度が 35 mPa・s 以下であることが好ましいとしている（例えば、特許文献 1 参照。）。これはインクジェット記録において射出に好ましい条件を示したものである。インクに関するその他の上記文献においても、ほぼこの条件に相当する配合例が示されている。

【0004】

紫外線硬化型インクジェット記録方式は、インクを吸収しない基材などへも記録することが可能であるという利点を有するが、反面、反応性の希釈剤（重合性モノマー、オリゴマーなど）が蒸発あるいは収縮せず、そのまま残るため、画像がエンボス状になり質感を損ねるという欠点を有している。

【0005】

これらの課題の対象として、本発明者は紫外線硬化型インクジェット記録方式にて、より微細なサイズのインク液滴を射出し、適度に液滴をレベリングさせることで高画質を得る検討を行ってきた。インク液滴を小サイズとするノズル及び駆動方法は種々の方法が知られている。

【0006】

しかしながら、通常の水系インクに比べ、紫外線硬化型インクは粘度が高いことから、非常に小さい液滴を安定かつ精度の高い射出を行うことは、非常に難しいことが分かってきた。特に、液滴サイズを可変とするグレースケールタイプのヘッドにて、10 p l 未満もの小液滴を射出するためには、従来から示されているインクでは、連続して安定な射出を行ったり、着弾精度を高めることが困難であった。

【0007】

【特許文献 1】

国際公開第 99/29787 号パンフレット

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、安定かつ着弾精度良く射出可能な紫外線硬化型のインク及び

それを用いて高精度な画像を与える画像形成方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0010】

1) 少なくとも顔料と重合性化合物と光重合開始剤とを含む紫外線硬化型インクにおいて、25℃のShear Rate、10 (1/s) と1000 (1/s) とにおける粘度変動幅が5 mPa・s 以下で、25℃における表面張力が26～38 mN/mであることを特徴とする紫外線硬化型インク。

【0011】

2) インクとインク中に含まれる重合性化合物との25℃のShear Rate、10 (1/s) における粘度差が10 mPa・s 以下であることを特徴とする前記1) に記載の紫外線硬化型インク。

【0012】

3) 重合性化合物がカチオン重合性のモノマーであることを特徴とする前記1) または2) に記載の紫外線硬化型インク。

【0013】

4) 前記1) ～3) のいずれか1項に記載の紫外線硬化型インクを用い、オンデマンド型インクジェットノズルからインク液滴を射出し、次いで紫外線を照射する画像形成方法であって、該インク液滴が2種類以上の液滴サイズを有することを特徴とする画像形成方法。

【0014】

5) 最小のインク液滴サイズが10 pl 未満であることを特徴とする前記4) に記載の画像形成方法。

【0015】

以下、本発明について詳述する。

紫外線硬化型のインクジェットインクは、通常、色材として顔料が用いられる。これは耐候性が優れているだけでなく、染料に比べ反応プロセスを阻害しない点で有用であるためである。しかしながら、紫外線硬化性化合物であるモノマー

、オリゴマーによって、これらの顔料粒径を小さく、低粘度となるように分散することは比較的難度が高い。インクの粘弾性は分散媒となる重合性化合物の種類、顔料の種類及び一次粒径、顔料の表面処理方法、分散剤種、シナージスト、分散条件により大きく異なる。

【0016】

インクの粘度は測定条件によっても大きく異なる。温度だけでなく、測定時の Shear Rate（以後、シェアーレートともいう）にも大きく依存する。インクは非常に狭いオリフィス内で高周期で駆動されるため、シェアーレートが非常に大きい。射出条件に近い条件で測定することは一般には難しいが、出来るだけ高いシェアーレートで測定することが好ましい。

【0017】

しかしながら、安定射出の観点からは、低シェアーレートの粘度も非常に重要であることが検討の結果分かってきた。即ち、インク流路内におけるインク流動では、必ずしも高シェアーがかかるわけではないからである。インクの粘度が大きなチキソトロピック性や、擬塑性、流動性を持つ場合、低シェアーでは粘度が極端に上昇してしまう。この場合、シェアーのかからない流路にてインクが滞留したり、また長時間ヘッドを駆動しない場合には、インク粘度が極端に上昇するなどして、初期射出時に安定して流動しないなど弊害が生じてしまう。特に、紫外線硬化型のインクジェットインクは分散媒体である重合性化合物が高粘度であるため、流動性の高い分散を行うことが難しいことから、これらの問題が生じやすいことが分かってきた。

【0018】

特に、高精細画像を出力するため、液滴のマルチサイズ化、小液滴化、多ノズル化などを進めたインクジェットヘッドでは、インク流動性の差が安定射出の欠如、射出精度の劣化を起しやすい。

【0019】

従来の紫外線硬化型インクの公知例では、このようなシェアーレートと粘度の関係を示したものは無かった。

【0020】

本発明者は、 $Shear\ Rate$ が $10\ (1/s)$ と $1000\ (1/s)$ とにおける粘度変動幅を $5\ mPa \cdot s$ 以下とすることで、インク流路内における粘度変動を低下させることが可能であり、インクの滞留を防止し、インク射出の速度安定、高精度着弾を達成することができることを見出した。 $5\ mPa \cdot s$ 以上では、インク滞留部でのインクの劣化（凝集、ヘッド詰まり）や、初期射出速度の低下、即ち液滴速度変動、長期連続射出時の射出曲がりなどが生じてしまう。好ましくは $2\ mPa \cdot s$ 以下であり、出来るだけ小さいことが好ましい。

【0021】

また同時に表面張力が $26 \sim 38\ mN/m$ であるとき、カラー画像を形成した場合の色重ねで良好な画質を得ることができることを見出した。 $26\ mN/m$ 未満では、硬化インク表面の表面エネルギーが小さく、重ね打ちしたインク画像が十分には広がらず、ドット径が小さくなってしまう。また、 $38\ mN/m$ より大きくすると、逆にドット径が大きくなり、画像が滲みやすくなる。好ましくは $28 \sim 35\ mN/m$ である。

【0022】

重合性化合物を分散媒として顔料を分散するが、ベースとなる分散媒の粘度と分散後の粘度の差が大きいと、チキソトロピック性を持ち、低シェアーでの粘度上昇や、保存性が劣化するため好ましくない。好ましい範囲は $25^{\circ}C$ 、 $Shear\ Rate = 10\ (1/s)$ における粘度差が $10\ mPa \cdot s$ 以下であり、より好ましくは $5\ mPa \cdot s$ 以下である。これも出来るだけ小さいことが好ましい。

【0023】

カチオン重合性のインクは、ラジカル重合性のインクの課題点である酸素による重合阻害が無いため、高感度化が可能であるため好ましい。

【0024】

液滴をマルチサイズにて射出する場合、特にインク粘弾性を請求項1及び2の条件にすると、各液滴の射出安定性、着弾精度を向上させることができる。これは液滴サイズが異なると、かかるシェアーレートも変るためと考えられる。

【0025】

また、10 p l 未満の小液滴を射出する場合、非常に大きいシェアーがかかるため、ヘッドを駆動していない場合との粘度差が小さい程、射出安定性に優れる。

【0026】

本発明で用いることのできる重合性化合物の内、ラジカル重合性化合物としては、例えば、特開平7-159983号公報、特公平7-31399号公報、特開平8-224982号公報、同10-863号公報に記載の化合物を挙げることができ、カチオン重合性化合物としては、各種公知のカチオン重合性のモノマーが使用できる。例えば、特開平6-9714号公報、特開2001-31892号公報、同2001-40068号公報、同2001-55507号公報、同2001-310938号公報、同2001-310937号公報、同2001-220526号公報に例示されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。

【0027】

ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればどの様なものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を有するものが含まれる。ラジカル重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するため、任意の比率で2種以上を併用してもよい。

【0028】

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エステル、ウレタン、アミドや無水物、アクリロニトリル、スチレン、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレ

ート、ビス（4-アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2, 2-ビス（4-メタクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン等のメタクリル誘導体、その他、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物の誘導体が挙げられ、更に具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、（1981年大成社）；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」（1985年、高分子刊行会）；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、（1989年、シーエムシー）；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、（1988年、日刊工業新聞社）等に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性ないし架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。

【0029】

ラジカル重合性化合物の添加量はインク組成物に対し、好ましくは1～97質量%であり、より好ましくは30～95質量%である。

【0030】

本発明においては、カチオン重合性化合物として少なくとも1種のオキセタン化合物と、エポキシ化合物及びビニルエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有することが好ましい。

【0031】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0032】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによつて得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

【0033】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1,6-ヘキサンジオール、ジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレン

オキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0034】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0035】

ビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジまたはトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、*o*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0036】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジまたはトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0037】

オキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物のことであり、特開2001-220526号公報、同2001-310937号公報に紹介されているよ

うな公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。オキセタン化合物において、オキセタン環を 5 個以上有する化合物を使用すると、インク組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になったり、またインク組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。オキセタン化合物はオキセタン環を 1 ～ 4 個有する化合物が好ましい。

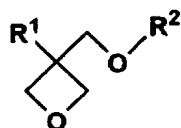
【0038】

オキセタン化合物の具体例について説明するが、これらに限定されるものではない。1 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式 (1) で示される化合物が挙げられる。

【0039】

【化 1】

一般式(1)



【0040】

一般式 (1) において、 R^1 は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基、アシル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。 R^2 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1 ～ 6 個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数 2 ～ 6 個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数 2 ～ 6 個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素数 2 ～ 6 個のアルコキシカルボニル基、またはエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル

基等の炭素数 2 ～ 6 個の N-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1 個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

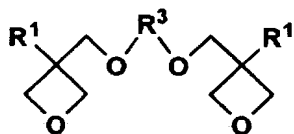
【0041】

2 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式 (2) で示される化合物等が挙げられる。

【0042】

【化 2】

一般式(2)



【0043】

一般式 (2) において、R¹は、上記一般式 (1) におけるそれと同様の基である。R³は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ (エチレンオキシ) 基、ポリ (プロピレンオキシ) 基等の線状または分枝状ポリ (アルキレンオキシ) 基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

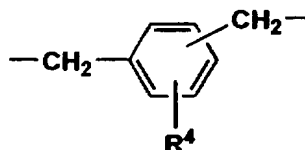
【0044】

また、R³としては、下記一般式 (3)、(4) 及び (5) で示される基から選択される多価基も挙げることができる。

【0045】

【化3】

一般式(3)



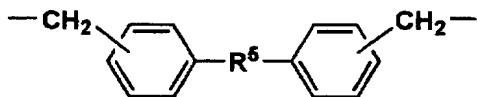
【0046】

一般式(3)において、 R^4 は、水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、またはカルバモイル基である。

【0047】

【化4】

一般式(4)



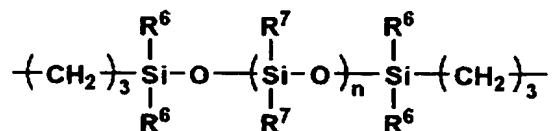
【0048】

一般式(4)において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、S、O、 SO_2 、 $C(CF_3)_2$ 、または $C(CH_3)_2$ を表す。

【0049】

【化5】

一般式(5)



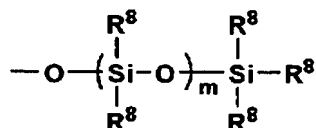
【0050】

一般式(5)において、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 n は0～2000の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 R^7 としては、更に、下記一般式(6)で示される基から選択される基も挙げることができる。

【0051】

【化6】

一般式(6)



【0052】

一般式(6)において、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。 m は0～100の整数である。

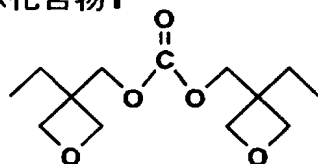
【0053】

2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記例示化合物1、2が挙げられる。

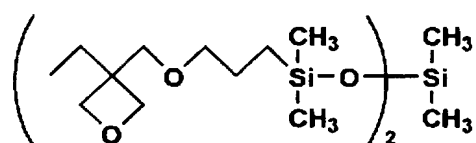
【0054】

【化7】

例示化合物1



例示化合物2



【0055】

例示化合物1は、前記一般式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 がカルボニル基である化合物である。また、例示化合物2は、前記一般式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 が前記一般式(5)で R^6 及び R^7 がメチル基、 n が1である化合物である。

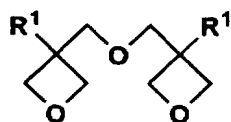
【0056】

2個のオキセタン環を有する化合物において、上記の化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(7)で示される化合物がある。一般式(7)において、 R^1 は、前記一般式(1)の R^1 と同義である。

【0057】

【化8】

一般式(7)



【0058】

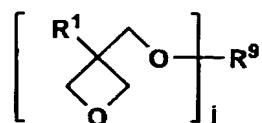
また、3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(

8) で示される化合物が挙げられる。

【0059】

【化9】

一般式(8)



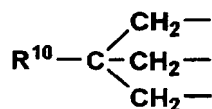
【0060】

一般式(8)において、 R^1 は、前記一般式(1)における R^1 と同義である。
 R^9 としては、例えば、下記A～Cで示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記Dで示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基または下記Eで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 j は、3または4である。

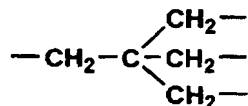
【0061】

【化10】

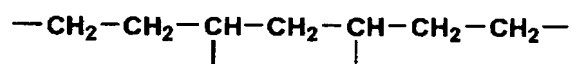
A



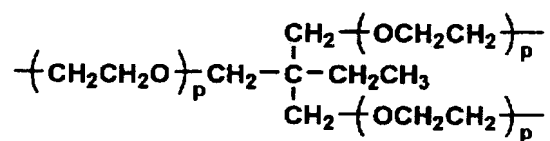
B



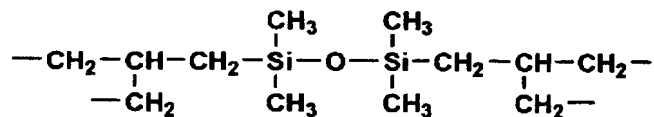
C



D



E



【0062】

上記Aにおいて、R¹⁰はメチル基、エチル基またはプロピル基等の低級アルキル基である。また、上記Dにおいて、pは1～10の整数である。

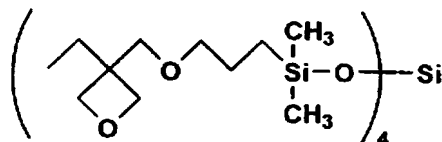
【0063】

4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、例示化合物3が挙げられる。

【0064】

【化 1 1】

例示化合物3



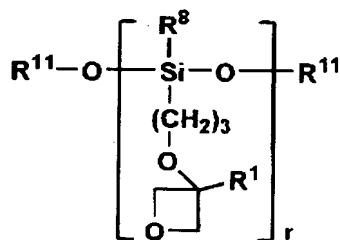
【0065】

更に、上記説明した以外の 1～4 個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記一般式 (9) で示される化合物が挙げられる。

【0066】

【化 1 2】

一般式(9)



【0067】

一般式 (9) において、 R^8 は前記一般式 (6) の R^8 と同義である。 R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数 1～4 のアルキル基またはトリアルキルシリル基であり、 r は 1～4 である。 R^1 は前記一般式 (6) の R^1 と同義である。

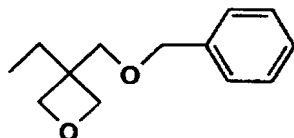
【0068】

本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す例示化合物 4、5、6 がある。

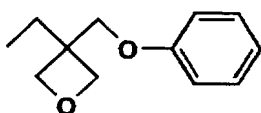
【0069】

【化 13】

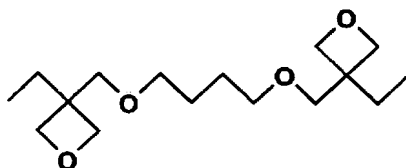
例示化合物4



例示化合物5



例示化合物6

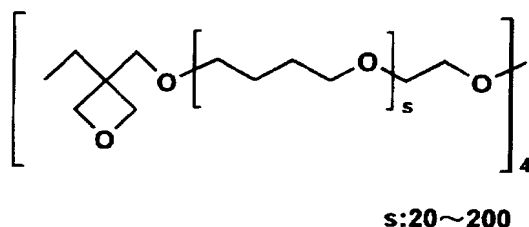
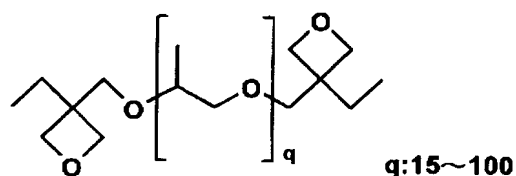
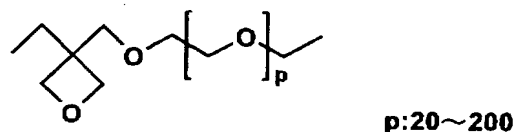


【0070】

上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン (D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79 (1957)) が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。また、これら以外にも、分子量 1000～5000 程度の高分子量を有する 1～4 個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの具体的化合物例としては、以下の化合物が挙げられる。

【0071】

【化 14】



【0072】

本発明においては、硬化反応をより効率的に行なうために、光重合開始剤を添加して硬化させることが好ましい。光重合開始剤としては、ラジカル重合性化合物についてはラジカル発生剤であり、カチオン重合性化合物については光酸発生剤である。ラジカル発生剤は分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の2種に大別できる。

【0073】

分子内結合開裂型のラジカル発生剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)

）ーブタノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2，4，6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、などが挙げられる。

【0074】

一方、分子内水素引き抜き型のラジカル発生剤としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4，4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3，3'，4，4'-テトラ（*t*-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3，3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2，4-ジメチルチオキサントン、2，4-ジエチルチオキサントン、2，4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系；ミヒラーケトン、4，4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9，10-フェナンスレンキノン、カンファーキノンなどが挙げられる。ラジカル発生剤を使用する場合の配合量は、紫外線硬化型インクの0.01～10.00質量%の範囲が好ましい。

【0075】

光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187～192ページ参照）。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

【0076】

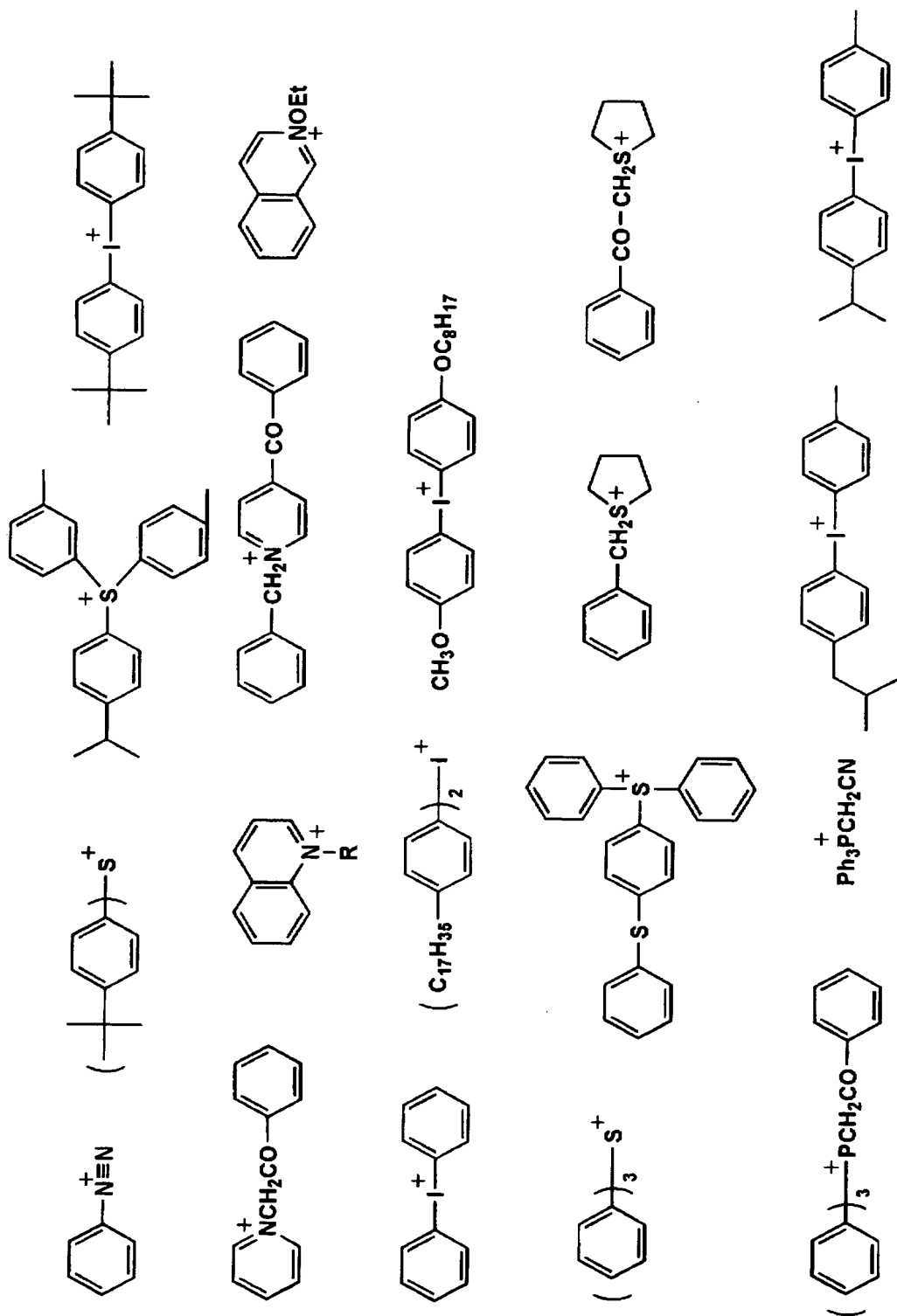
第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げることができる。

【0077】

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を、以下に示す。

【0078】

【化15】

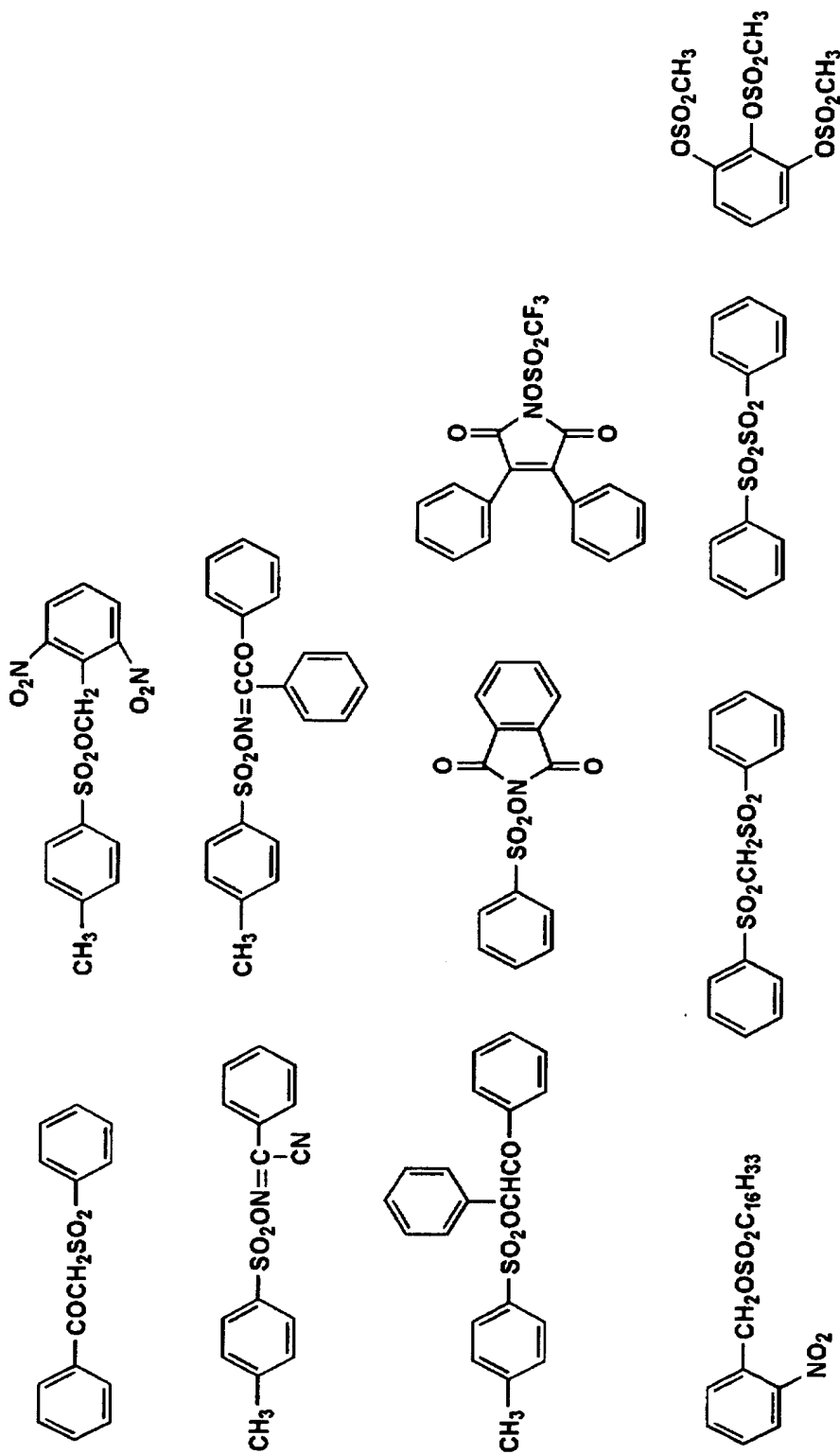


【 0 0 7 9 】

第 2 に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができ、その具体的な化合物を、以下に例示する。

【 0 0 8 0 】

【化 16】

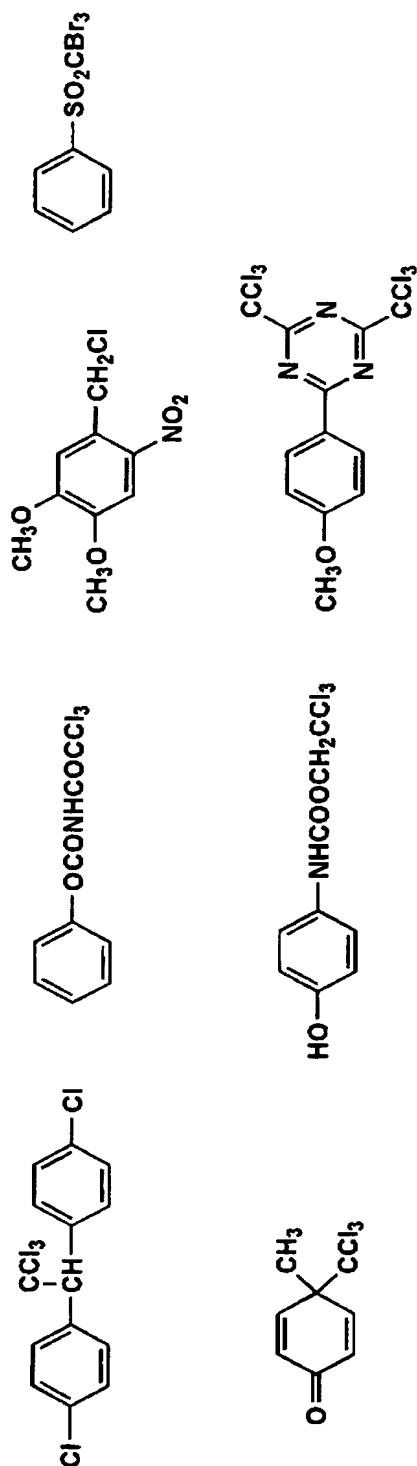


【0081】

第 3 に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的な化合物を例示する。

【 0 0 8 2 】

【化 17】

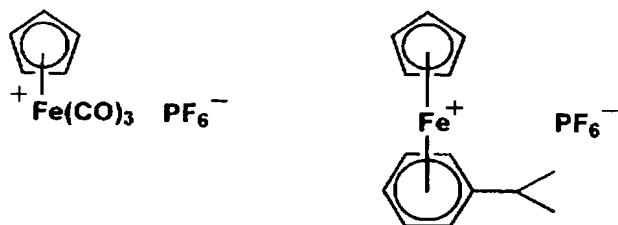


【0083】

第4に、鉄アレン錯体を挙げることができる。

【0084】

【化18】



【0085】

また、本発明のインク組成物は、紫外線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、光増感剤を併用することもできる。そのような光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸（2-ジメチルアミノ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（n-ブトキシ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルの如きアミン類、シアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチン、アクリジン、クマリン、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体等が挙げられ、更に、欧州特許第568,993号明細書、米国特許第4,508,811号明細書、同5,227,227号明細書、特開2001-125255号公報、特開平11-271969号公報等に記載の化合物も用いられる。光増感剤の使用量は、インク組成物中0.01～10.00質量%の範囲が好ましい。

【0086】

本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

C. I Pigment Yellow-1、3、12、13、14、17、

81、83、87、95、109、42、93、166、180、185

C. I Pigment Orange-16、36、38

C. I Pigment Red-5、22、38、48:1、48:2、48:4、49:1、53:1、57:1、63:1、144、146、185、101、122、184、202、221、254

C. I Pigment Violet-19、23

C. I Pigment Blue-15:1、15:3、15:4、18、60、27、29

C. I Pigment Green-7、36

C. I Pigment White-6、18、21

C. I Pigment Black-7

また、本発明において、プラスチックフィルムのような透明基材での色の隠蔽性を上げる為に、白インクを用いることが好ましい。特に、軟包装印刷、ラベル印刷においては、白インクを用いることが好ましいが、吐出量が多くなるため、前述した吐出安定性、記録材料のカール・しわの発生の観点から、自ずと使用量に関しては制限がある。

【0087】

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。

【0088】

その他の分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を挙げ

ることができる。

【0089】

分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Anti-Terra-U（ポリアミノアמיד燐酸塩）」、「Anti-Terra-203/204（高分子量ポリカルボン酸塩）」、「Disperbyk-101（ポリアミノアמיד燐酸塩と酸エステル）」、107（水酸基含有カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合物）、130（ポリアמיד）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合物）」、「400」、「Bykumen」（高分子量不飽和酸エステル）、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸）」、「P104S、240S（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系）」、「Lactimon（長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン）」が挙げられる。

【0090】

また、Efka CHEMICALS社製「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100（変性ポリアクリレート）」、150（脂肪族系変性ポリマー）、400、401、402、403、450、451、452、453（変性ポリアクリレート）、745（銅フタロシアニン系）」、共栄社化学社製「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」、「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（アクリル系共重合物）」、楠本化成社製「ディスパロン KS-860、873SN、874（高分子分散剤）」、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル型）」が挙げられる。

【0091】

更に、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）」、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）」、EP」、「ホモゲノールL-18（ポリカルボン酸型高分子）」、「エマルゲン920、930、931、935、950、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン24（ココナッツアミンアセ

テート)、86(ステアリルアミンアセテート)」、ゼネカ社製「ソルスパーズ 5000(フタロシアニンアンモニウム塩系)、13240、13940(ポリエステルアミン系)、17000(脂肪酸アミン系)、24000、32000」、日光ケミカル社製「ニコール T106(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IEX(ポリオキシエチレンモノステアレート)、Hexagline 4-0(ヘキサグリセリルテトラオレート)」等が挙げられる。

【0092】

中でも、高分子タイプの分散剤が、粘度のシェアー依存性を低減させる能力が高く、好ましい。分散剤はインキ中に0.1~10質量%の範囲で含有させることが好ましい。

【0093】

また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤及び分散助剤は、顔料100質量部に対し、1~50質量部添加することが好ましい。分散媒体は溶剤または重合性化合物を用いて行うが、本発明に用いる紫外線硬化型インクでは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOCの問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

【0094】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を0.08~0.5 μ mとすることが好ましく、最大粒径は0.3~10 μ m、好ましくは0.3~3 μ mとなるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性及び硬化感度を維持することができる。

【0095】

本発明に係るインクにおいては、色材濃度としてはインク全体の1質量%乃至10質量%であることが好ましい。

【0096】

本発明で用いることのできる基材としては、通常のコート紙、コート紙などの他に、非吸収性支持体を用いることができるが、その中でも、基材として非吸収性支持体を用いることが好ましい。

【0097】

本発明においては、非吸収性支持体としては、各種非吸収性のプラスチック及びそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルムを挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録材料の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルムへ画像を形成する場合に本発明の構成は、有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱などにより、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

【0098】

これら、各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録材料によってインク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題となっていた。本発明の構成では、表面エネルギーの低いOPPフィルム、OPSフィルムや表面エネルギーの比較的大きいPETまでを含むが、基材として、濡れ指数が40～60mN/mであることが好ましい。

【0099】**【実施例】**

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0100】**実施例 1****《インクジェットインクの調製》**

以下の各色の組成について、ジルコニアビーズを用い、4時間サンドグラインダーで分散した後、更に超音波分散機にて10分間、追加分散を行い、各色の顔料分散物を得た。

【0101】

〈イエロー〉

PY180 (クラリアント製、Yellow HG AF LP901) 2.5質量部

アロンオキセタンOXT221 (東亜合成製) 70質量部

セロキサイド2021P (ダイセル製) 30質量部

分散剤 (Avecia製、ソルスパース24000) 0.5質量部

〈マゼンタ〉

PR202 (バイエル製、Quindo Magenta RV 6883B) 2.5質量部

アロンオキセタンOXT221 (東亜合成製) 70質量部

セロキサイド2021P (ダイセル製) 30質量部

分散剤 (Avecia製、ソルスパース24000) 0.375質量部

〈シアン〉

PB15:4 (大日精化製) 2.5質量部

アロンオキセタンOXT221 (東亜合成製) 70質量部

セロキサイド2021P (ダイセル製) 30質量部

分散剤 (Avecia製、ソルスパース24000) 0.375質量部

〈ブラック〉

カーボンブラック (三菱化学製、MA7) 2.5質量部

アロンオキセタンOXT221 (東亜合成製) 70質量部

セロキサイド2021P (ダイセル製) 30質量部

分散剤 (Avecia製、ソルスパース24000) 0.375質量部

次いで、各色の顔料分散物100質量部に対し、光重合開始剤 (旭電化製、SP152) を5質量%混合し、0.8 μ mのメンブレンフィルターにてろ過、50℃に加熱しながら減圧によって脱水し、インクジェットインクを得た。

【0102】

調製したインク、重合性化合物の粘度及び表面張力などは以下の通りである。
粘度は P h y s i c a 製、M C R 3 0 0 を用いて測定した。

【0103】

【表1】

インク	Shear Rate(1/s)		粘度変動幅	25℃ 表面張力(mN/m)
	10	1000		
	25℃ 粘度(mPa・s)			
イエロー	32.1(8.2)	28.7	3.4	34.7
マゼンタ	29.7(5.8)	26.3	3.4	34.7
シアン	25.3(1.4)	24.7	0.6	34.8
ブラック	27.7(3.8)	27.1	0.6	34.8
重合性化合物	23.9	23.3		34.8

重合性化合物：アロンオキセタン 0XT221/セロキサイド 2021P=70/30
括弧内数値は Shear Rate=10(1/s)におけるインクと重合性化合物の粘度差

【0104】

得られたインクを最小液滴サイズ 7 p l、スーパードロップ方式（1 滴/ドロップ、2 滴/ドロップ）にて 7 p l、14 p l のマルチサイズドロップが得られるピエゾタイプのインクジェットノズルを用い、インク及びヘッドが 50℃になるよう温度制御し、駆動周波数 10 k H z にて、14 p l = 2 滴/ドロップの、2 滴目のスピードを 10 発目及び 100 発目で測定した。また、10 時間連続射出した場合の液滴の直進性を評価した。直進性は以下のように評価した。

【0105】

○：全てのチャネルの角度誤差が 1.5° 以内

×：角度誤差が 2° 以上のチャネルがある

【0106】

【表 2】

	10発目	100発目	10時間後の直進性
イエロー	5.6m/s	5.9m/s	○
マゼンタ	5.7m/s	5.9m/s	○
シアン	5.9m/s	6.0m/s	○
ブラック	5.9m/s	6.0m/s	○

【0107】

表2より、いずれも速度変動が小さく、また射出直進性が良好であることが分かる。

【0108】

上記のマゼンタインクと同様にして、以下の組成のマゼンタ顔料分散物を調製し、光重合開始剤（旭電化製、SP152）を5質量%混合し、0.8 μ mのメンブレンフィルターにてろ過、50℃に加熱しながら減圧によって脱水し、比較のマゼンタインクを得た。その粘度、表面張力などを表3に示す。更に評価結果を表4に示す。

【0109】

PR146（大日精化製、セイカファーストカーミン3870B）

2.5質量部

アロンオキセタンOXT221（東亜合成製）

70質量部

セロキサイド2021P（ダイセル製）

30質量部

分散剤（Avecia製、ソルスパース24000） 0.375質量部

【0110】

【表 3】

	Shear Rate(1/s)		粘度変動幅	25℃ 表面張力(mN/m)
	10	1000		
	25℃ 粘度(mPa・s)			
マゼンタ(比較)	38.3	29.0	9.3	34.7

【0111】

【表 4】

	10発目	100発目	10時間後の直進性
マゼンタ(比較)	4.7m/s	5.9m/s	×

【0112】

表3より比較のマゼンタインクはShear Rate、10 (1/s) と1000 (1/s) とにおける粘度変動幅が大きく、その結果、表4に示す如く速度変動が大きく、射出直進性も悪い。

【0113】

【発明の効果】

本発明の紫外線硬化型インクによって、射出安定性、着弾精度に優れた、高精度のインクジェット記録を行うことが出来た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定かつ着弾精度良く射出可能な紫外線硬化型のインク及びそれを用いて高精度な画像を与える画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも顔料と重合性化合物と光重合開始剤とを含む紫外線硬化型インクにおいて、 25°C のShear Rate、 10 (1/s) と 1000 (1/s) とにおける粘度変動幅が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下で、 25°C における表面張力が $26\sim 38\text{ mN/m}$ であることを特徴とする紫外線硬化型インク。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 7 3 4 7
受付番号	5 0 2 0 1 5 2 8 4 4 7
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 1 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 9 7 3 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社